15.12.2004

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2003年11月25日

出 願 番 号 Application Number:

人

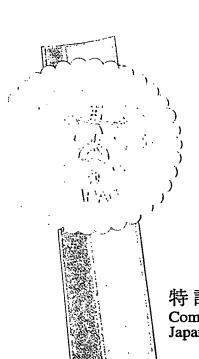
特願2003-394220

[ST. 10/C]:

[JP2003-394220]

出 願
Applicant(s):

日本電池株式会社



特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2005年 1月27日

) · [1]



BEST AVAILABLE COPY

【書類名】 特許願 【整理番号】 12275

【あて先】特許庁長官殿【国際特許分類】H01M 10/08

【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電

池株式会社内山下 順平

【氏名】 【発明者】

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電

池株式会社内

【氏名】 船戸 貴之

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

【氏名又は名称】 日本電池株式会社 【代表者】 村上 晨一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 046798 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

 【物件名】
 明細書 1

 【物件名】
 図面 1

 【物件名】
 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

鉛蓄電池の電解液中に、1リットル当たり250mg以下の揮発性有機酸を含有することを特徴とする鉛蓄電池。

【書類名】明細書

【発明の名称】鉛蓄電池

【技術分野】

[0001]

本発明は鉛蓄電池に関する。

【背景技術】

[0002]

一般的に鉛蓄電池は、正、負極共に鉛または鉛合金製の集電体を用い、前記集電体に、 正極には二酸化鉛を、負極には海綿状の金属鉛を保持させたものを極板とし、それらを、 セパレータを介して、積層あるいは巻回した後に電槽に収納し、前記電槽に希硫酸水溶液 を主成分とする電解液を注液したもので構成されている。

[0003]

鉛蓄電池は100年以上の歴史があり、現在では、ニッケル水素電池、リチウムイオン 電池等の新規な二次電池が開発されているにもかかわらず、安定した品質と経済的有利性 から鉛蓄電池に対する放電容量の増加、寿命性能の向上の期待は、現在に至っても大きな ものがある。

[0004]

一般に、前述した鉛蓄電池の容量および寿命性能の向上を達成するためには、鉛蓄電池の使用形態を充分に調査し、その使用方法に適した構成を取ることが主な方法であった。このように、鉛蓄電池の構成を、使用形態にあわせて最適化するためには、前述した集電体の設計を見直す必要があり、必要に応じて電槽自体の設計をも見直す場合もあった。この手法は、設計自体を変更させるものであるために、多大なコストがかかるとともに、設計の検証に多大な時間を要するものである。

[0005]

一方、鉛蓄電池の設計変更をせずに、容量および寿命性能を改善する方法としては、添加剤を鉛蓄電池に加える方法があげられる。これに関しては過去から多くの提案がなされている。しかし、その多くは、効果が十分でない、コストがかかる等の種々の問題があり、実用化されているものが非常に少ないのが現状である。

[0006]

したがって、簡単な方法で鉛蓄電池の性能改善に有効な添加剤の開発が望まれている。

[0007]

本発明は、後述するように鉛蓄電池の電解液中に性能改善に有効な物質を含有させるもので、これに関連した提案が特許文献1に記載されている。

[0008]

当該発明によれば、「鉛または鉛合金からなる集電体に活物質ペーストを充填した後に 熟成を経て鉛蓄電池用極板を製造する方法を対象にして、活物質ペーストを充填する前に 、集電体の表面部に塩基性炭酸鉛を生成させる」および「集電体を酢酸蒸気に晒して集電 体の表面部に塩基性酢酸鉛を生成した後、集電体を炭酸ガスに晒して塩基性炭酸鉛(鉛白)を生成させる」ということが記載されている。

[0009]

【特許文献1】特開平6-5278号公報

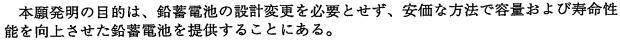
【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

[0010]

鉛蓄電池の容量および寿命性能を改善する方法には、鉛蓄電池の設計変更を行う方法と 鉛蓄電池に添加剤を加える方法とがある。前者は、多大なコストがかかりしかも設計の検 証に多大な時間を要するという問題を有している。後者の方法は、効果が十分でない、コ ストがかかる等の問題を有しており、実用化されているのが非常に少ないのが現状であっ た。

[0011]



【課題を解決するための手段】

[0012]

上記課題を解決するための手段として、請求項1の発明は、鉛蓄電池の電解液中に、1 リットル(以降、Lと記載)当たり250mg(以降、mg/Lと記載)以下の揮発性有 機酸を含有することを特徴とする鉛蓄電池である。

[0013]

本願発明者は、鉛蓄電池を設計変更せずに容量および寿命性能を簡単に改善する方法を検討した結果、揮発性有機酸が有効であることを見出した。

[0014]

ここでいう揮発性有機酸とは、カルボキシル基(-COOH)を備えた、分子量が10 0以下の有機化合物の総称であり、主なものとしてはギ酸、酢酸等の揮発性を備えたカル ボン酸を指す。

【発明の効果】

[0015]

以上説明したように、鉛蓄電池の電解液中の揮発性有機酸含有量を250mg/L以下にすれば、前記揮発性有機酸による鉛部品あるいは活物質の溶解を部分的に止めることができ、格子と活物質との接触面積が増加し、容量の増加に寄与すると共に活物質と格子との密着性も改善され、寿命性能が向上し、その工業的効果が極めて大である。

【発明を実施するための最良の形態】

[0016]

本発明を実施するための最良の形態は、鉛蓄電池の電解液中に250mg/L以下の揮発性有機酸を含有させることである。

[0017]

鉛蓄電池用極板は、上述したように正、負極のペースト状原料を正、負極格子にそれぞれ充填し、必要に応じて熟成、乾燥工程を経て作製されるが、この時点では発電機能を有しておらず、これを未化成極板と称している。前記未化成極板に電気エネルギーを与え、電気化学的に酸化、還元反応を起こさせ、正極に二酸化鉛、負極に鉛(通常、海綿状鉛という)を生成させて初めて、発電機能を備えるようになる。

[0018]

この工程には通常、二通りの方法がある。一つは希硫酸を満たした槽(タンク)内に未 化成正、負極板を対向して設置し、充電を行う方法で、通常、タンク化成工程と称してい る。前記化成工程を終了した極板を既化極板と称している。これら既化極板は水洗、乾燥 工程を経た後、セパレータを介して積層され極板群が形成され、前記極板群を用いて鉛蓄 電池が組み立てられる。前記鉛蓄電池は、特に、負極板が乾燥中に部分的に酸化を受け容 量を失っている場合があるので、電解液を注入後、容量を確実なものにするために充電を 行う、これを初充電と称している。

[0019]

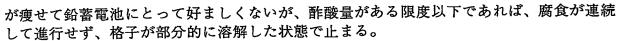
もう一つは、前記未化成の正、負極板を、セパレータを介して積層、あるいは巻回する ことにより極板群を形成し、電槽に挿入後、希硫酸を注入して充電を行い、前記鉛蓄電池 に発電機能を付与する方法で、該方式を電槽化成と称している。

[0020]

周知のように、上記揮発性有機酸は鉛蓄電池を構成している鉛あるいは鉛合金格子および正、負極活物質を溶解する性質を有しており、格子の腐食あるいは活物質の溶解を促進し、鉛蓄電池にとっては有害な物質であるが、適量であれば、逆に、容量および寿命性能の改善に有効に作用することを本願発明者は見出した。

[0021]

すなわち、例えば、酢酸の場合、鉛と反応して酢酸鉛になるが、この物質は電解液である希硫酸に溶解するので、酢酸が多量に存在する場合、格子の腐食が連続して進行し格子



[0022]

その場合、活物質が部分的に溶解したことによって活物質の表面積が増加し、容量の改善につながる。また、格子についても同様のことがいえ、格子表面が部分的に溶解した結果、表面積が増し、活物質と格子との密着性が改善され、寿命性能が向上することがわかった。

[0023]

以上のような結果が得られる揮発性有機酸量は、実施例の項で詳細に説明するように、 電解液中の含有量が250mg/L以下であればよいことがわかった。

[0024]

電解液中に揮発性有機酸を含有させる方法としては、以下の2つのものがあげられる。第1は、鉛蓄電池に揮発性有機酸を直接添加する方法である。添加する時期は上述した初充電あるいは電槽化成を行う際に注入する電解液にあらかじめ添加してもよいし、前記初充電あるいは電槽化成が終了した時点で添加してもよい。但し、初充電あるいは電槽化成前に添加する場合には、前記工程中に前記揮発性有機酸が分解されるので含有量としては、初充電あるいは電槽化成後の定量分析により得られた定量結果を用いるのが適当である

[0025]

第2は、鉛蓄電池内で揮発性有機酸を発生する部材を使用する方法である。具体的には 多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを使用することである。前記セパレータは、高分子 量のポリエチレン樹脂にシリカ粉体、鉱物オイル、可塑剤、界面活性剤、浸透剤等を混合 し、シート状に押し出し成型した後、余分なオイルや可塑剤をトリクロロエチレンやヘキ サン等の有機溶媒で抽出除去することによって多孔性が形成される。

[0026]

しかし、成型後もこれら添加剤が残ることがあり、これら物質は、ポリエチレン樹脂に比べて、希硫酸の酸化作用あるいは正極のアノード酸化を受け易く、低級酸化物である揮発性有機酸を生成することが知られている。本願発明者そのことに着目し、ポリエチレン樹脂製セパレータを製造する際の上記添加剤の量を制御することによって、鉛蓄電池の容量および寿命性能の改善に有効な電解液中の揮発性有機酸の含有量を250mg/L以下に維持でき、そのことによって本発明を効果的に遂行できることを見出した。

[0027]

該特許文献1には、鉛蓄電池に酢酸を用いることが提案されているが、酢酸は極板の製造時に使用しており、電池を組立て、初充電後の電解液中に含まれる酢酸の量については、何ら記載がない。

[0028]

特許文献1は、極板の製造方法についてであり、その目的とするところは、短い熟成時間で集電体と活物質との結合力を高めることにある。すなわち、鉛の集電体を酢酸の蒸気に晒し、塩基性酢酸鉛を生成した後、前記集電体を炭酸ガスに晒し、塩基性炭酸鉛(鉛白)を生成することが特徴で、前記鉛白はPbやPbOに比べて活物質中の溶解度が大きいので、活物質を充填した格子表面でPbOになり、短時間で集電体と活物質との結合力を高めることができる。以上のように、酢酸は、格子表面に塩基性酢酸鉛の状態で存在し、電解液中に存在するということはない。これに対して、本発明は、電解液中に250mg/L以下の揮発性有機酸を含有させることで、放電容量および寿命性能が向上することが特徴である。

【実施例】

[0029]

本発明を実施例にもとづき詳細に説明する。

(実施例1)

実施例1では、JIS D 5301に規定されているC₅ (C:定格容量、5:5時 出証特2005-3003266 間率)において36Ahである46B24L型自動車用鉛蓄電池を用いて試験を行った。 【0030】

ここでの定格容量とは、規定条件下で放電したときに鉛蓄電池から取り出せる、製造業者が定めた電気量をいい、通常Ahで示される。また、定格容量は上述するようにCで表示され、 C_N で表記された場合のNは時間率を表し、その時間率での定格容量を意味する

[0031]

正、負極板は定法により作製し、あらかじめタンク化成を行い、セパレータを介して46B24L型極板群を形成した。セパレータには繊維径1μm以下のガラス繊維を抄造したものを用いた。前記極板群をポリプロピレン(以降、PPと記載)樹脂製電槽に挿入し、PP樹脂製の蓋を溶着した。

[0032]

揮発性有機酸には酢酸を用い、比重1.280の硫酸に所定含有量となるように酢酸を加えて十分に攪拌した後、前記電解液を鉛蓄電池に注液し、定格容量に相当する電気量、ここでは36Ahの電気量で初充電を行った。鉛蓄電池内容を表1に示す。ここでの、電解液中の揮発性有機酸の含有量(mg/L)は、初充電後に定量分析により得られた結果を適用した。

[0033]

なお、揮発性有機酸の定量分析方法には種々の方法があるが、希硫酸中の揮発性有機酸 (酢酸)の定量分析には水蒸気蒸留法が適しており、本発明でも本法により定量分析を行った。

[0034]

前記水蒸気蒸留法による定量分析方法を下記に示す。

- (1) 試料液50ミリリットル(以降、mLと記載)を蒸留フラスコに注入する。
- (2) 10分間に100mLの蒸留液を得る程度の蒸気を送り、液量がほぼ一定に保たれるように試料を加熱する。蒸留液300mLを得たときをもって蒸留終了とする。
- (3) 前記蒸留液は1/10規定あるいは1/50規定のBa(OH)2溶液で、フェノールフタレインあるいはブロムチモールブルーを指示薬として滴定する。その値から空試験の結果を差し引き、それより希硫酸1Lに対する1/10規定のBa(OH)2溶液の消費量mLを算出して揮発性有機酸の量とする。
- (4)空試験とは、揮発性有機酸を含まない希硫酸 50 m L を(1)、(2)および(3)の工程を経たものをいう。

[0035]

前記水蒸気蒸留法の分析装置は、JIS C 2310-1953 (1962年確認) に記載の装置を用いた。その模式図を図4に示す。図4において、1は蒸留フラスコ、2 は銅製蒸気発生釜、3は冷却器、4はメスシリンダーをそれぞれ示す。

[0036]

上記方法で定量分析された揮発性有機酸をイオンクロマトフィーで定性分析した結果、 酢酸であることが確認された。

[0037]

したがって、上述した水蒸気蒸留法で得られる揮発性有機酸の含有量の単位はmL/Lであるが、本願発明では、上記のように揮発性有機酸が酢酸であることが確認されたので、酢酸の分子量から換算し、電解液中の揮発性有機酸量の単位をmg/Lで示した。

[0038]

次に、上記鉛蓄電池の5時間率(C_5)の容量確認(7.2Aで終止電圧1.7V/セルまで放電)を25 の雰囲気中で行った。その結果を表1 および図2 に示す。5 時間率容量は、酢酸を添加していない従来品の容量を100 とした時の比率で表した。

[0039]

【表1】

| | 酢酸添加量 | 酢酸含有量 | 5時間率容 | 備考 |
|-----|--------|--------|-------|------|
| No. | (mg/L) | (mg/L) | 量 | |
| 1 | 0 | . 0 | 100 | 従来品 |
| 2 | 1 5 | 1 2 | 104 | 本発明品 |
| 3 | 5 0 | 3 8 | 104 | 本発明品 |
| 4 | 100 | 7 4 | 105 | 本発明品 |
| 5 | 200 | 1 3 5 | 107 | 本発明品 |
| 6 | 250 | 1 7 4 | 108 | 本発明品 |
| 7 | 300 | 209 | 109 | 本発明品 |
| 8 | 3 5 0 | 250 | 106 | 本発明品 |
| 9 | 450 | 308 | 105 | 比較品 |
| 1 0 | 500 | 3 4 8 | 104 | 比較品 |
| 1 1 | 5 5 0 | 3 8 2 | 103 | 比較品 |
| 1 2 | 1000 | 7 1 0 | 1 0 1 | 比較品 |
| 1 3 | 1500 | 1028 | 100 | 比較品 |

[0040]

表1および図2に示すように、電解液中に12mg/Lと微量の酢酸を含有するだけでも容量が4%向上し、含有量が多くなるにしたがって増加する傾向を示した。しかし、含有量250mg/Lの容量は、209mg/Lの容量より若干少なくなり、それ以降、含有量が増加するにしたがって容量が低下する傾向を示した。以上の結果から、酢酸の含有量は710mg/L以下でその効果は認められたが、135~209mg/Lの範囲が好ましいといえる。

[0041]

次に、これらの鉛蓄電池をIIS D 5301に準ずる75 Cの軽負荷寿命試験に供した。その試験条件を以下に示す。また試験結果を表2 及び図1 に示す。サイクル数は、従来品を100 とした時の比率で表した。

(寿命試験条件)

放電: 25 A×4 分間

充電: 25A×10分間(定電圧: 14.8V)

温度:40~45℃の水槽中

【0042】 【表2】

| | 酢酸含有量 | 75℃」IS軽負荷 | 備考 |
|-----|---------|-----------|---------|
| No. | mg/L | の寿命サイクル | |
| 1 | 0 | 100 | 従 来 品 |
| 2 | 1 2 | 1 0 7 | 本発明品 |
| 3 | 3 8 | 1 1 2 | 本発明品 |
| 4 | 7 4 | 1 1 8 | 本発明品 |
| 5 | 1 3 5 | 1 1 7 | 本 発 明 品 |
| 6 | 1 7 4 | 1 1 7 | 本発明品 |
| 7 | 209 | 1 1 5 | 本発明品 |
| 8 | 250 | 1 1 2 | 本発明品 |
| 9 | 3 0 8 | . 1 0 4 | 比較品 |
| 1 0 | 3 4 8 | 9 5 | 比較品 |
| 1 1 | 3 8 2 | 9 0 | 比較品 |
| 1 2 | 7 1 0 | 7 5 | 比較品 |
| 1 3 | 1 0 2 8 | 6 2 | 比較品 |

[0043]

表 2 および図 1 に示すように、酢酸を含有する本発明のN o. 2 \sim 8 では、酢酸を添加していない従来品N o. 1 と比較して、7 \sim 1 8 %の寿命性能の向上が認められた。しかし、含有量が 3 0 8 m g/L では、2 5 0 m g/L より短寿命となり、含有量が 3 4 8 m g/L以上になると酢酸の有害作用が現れ、従来品より短寿命の結果となった。これらの結果から、寿命性能改善に有効な電解液中の酢酸の含有量は、3 0 8 m g/L が展示で、好ましい範囲としては 7 4 \sim 1 7 4 m g/L であることが明らかになった。

[0044]

従来品より短寿命であった $No.10\sim13$ の鉛蓄電池を解体し、極板断面を観察した結果、格子の腐食が激しく、酢酸の有害作用が確認された。一方、寿命性能が改善された鉛蓄電池 $No.2\sim9$ では、格子の周囲に活物質層が残っており、格子と活物質の間のクラックは見られず、寿命原因は活物質自体の劣化であった。酢酸が電解液中に適量存在することで、格子と活物質との密着性がより強固なものとなることがわかった。

[0045]

さらに、75℃の水槽中で、0.1CA(3.6A)で過充電試験を28日間行い、試験後の蓄電池を解体し、正極活物質と腐食層とを物理的および化学的に格子から取り除いた後の格子重量(g)を測定し、初期の格子重量(g)との差から格子の腐食量を求めた。鉛蓄電池の電解液中の酢酸含有量および試験結果を表3に示す。

[0046]

【表3】

| 7.7 | 酢酸含有 | 量 | 腐食量 | 備考 |
|-----|------|---|-----|------|
| No. | mg/L | | % | |
| 1 | | 0 | 2 2 | 従来品 |
| 2 | 1 | 2 | 2 1 | 本発明品 |
| 3 | 3 | 8 | 2 1 | 本発明品 |
| 4 | 7 | 4 | 2 2 | 本発明品 |
| 5 | 1 3 | 5 | 2 1 | 本発明品 |
| 6 | 1 7 | 4 | 2 1 | 本発明品 |
| 7 | 2 0 | 9 | 2 1 | 本発明品 |
| 8 | 2 5 | 0 | 2 2 | 本発明品 |
| 9 | 3 0 | 8 | 2 4 | 比較品 |
| 1 0 | 3 4 | 8 | 2 5 | 比較品 |
| 1 1 | 3 8 | 2 | 2 9 | 比較品 |
| 1 2 | 7 1 | 0 | 3 3 | 比較品 |
| 1 3 | 102 | 8 | 3 7 | 比較品 |

[0047]

表3示すように、本発明品のNo. $2\sim8$ では、酢酸を含有していない従来品の腐食量と大差なく、過充電に対する酢酸の影響は問題なかった。それに対して、酢酸量が308 mg/L以上であるNo. $9\sim13$ では腐食量が顕著に増加し、有機酸の含有量が250 mg/Lより多くなると酢酸の腐食に及ぼす影響が顕著になることが明らかになった。

(実施例2)

実施例 2 では、実施例 1 と同じ定格容量が 5 時間率で 3 6 A h である 4 6 B 2 4 L 型(1 2 V)の自動車用鉛蓄電池を、浸透剤の一種であるジ(2-メチルヘキシル)スルホコハク酸ナトリウム、フェノール樹脂、オイル等の添加量を調整した多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを用い、それ以外は定法にしたがって作製した。前記鉛蓄電池をランダムに選択した 1 0 0 個の鉛蓄電池について初充電後 7 日経過した時点で電解液中の揮発性有機酸の含有量を実施例 1 と同じ方法で定量分析した結果、平均で 1 3 1 . 6 m g/L、その標準偏差(σ)は 3 7 . 6 m g/Lであり、+ 3 σ でも本発明の 2 5 0 m g/L以下で



[0048]

また、前記鉛蓄電池を初充電直後から1年間、揮発性有機酸の含有量がどのように推移 するかを調査した。その結果を図3に示す。

[0049]

図3によれば、初充電直後、揮発性有機酸は電解液中に僅かに含有量される程度であり、日が経つに従って、徐々に上昇していき、約1ヶ月で最大値約240mg/Lを示した。その後、その値で推移し続け、およそ半年目までその値を保っていた。しかし、半年を過ぎたあたりから、その含有量は減少し始め、1年目では、約100mg/Lになった。

[0050]

前記の結果から、揮発性有機酸は製造直後からは、多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータから溶出されることで増加しつづけるが、ある時点で揮発性有機酸の溶出反応と正極板及び希硫酸の酸化作用による分解反応が平衡に保たれるようである。また、半年後にその平衡が壊れて、含有量が減少していることから、前記セパレータから酢酸として溶出される物質がなくなり、酢酸の分解反応のみが生じており、含有量の減少が見られたものと考えられる。

[0051]

以上のことから、鉛蓄電池に用いるポリエチレン樹脂製セパレータ中の添加剤の量を制御することによって、電解液中の揮発性有機酸の含有量を、初充電あるいは電槽化成後、半年までの長期間放置しても、電解液中の揮発性有機酸の含有量を鉛蓄電池の性能に悪影響を及ぼさない250mg/L以下に維持できることがわかった。

[0052]

上記多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを用いた鉛蓄電池10個と酢酸を含有していない従来の鉛蓄電池5個とを実施例1と同じJIS D 5301に準ずる75℃の軽負荷寿命試験を行った。その結果を表4に示す。寿命サイクル数は、従来品5個の平均値を100とした時の比率で表した。

[0053]

【表4】

| 鉛蓄電池内容 | 寿命サイクル数 |
|--------|---------|
| 従来品 | 1 0 0 |
| 本発明品 | 平均 116 |
| | 最大 118 |
| | 最小 114 |

[0054]

表4に示すように、多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを用い、前記セパレータに含まれる添加剤の量を制御することにより、揮発性有機酸の量を250mg/L以下に維持すれば、実施例1と同様の結果が得られることがわかった。

[0055]

さらに、揮発性有機酸を 2 5 0 m g/L より多く含有する鉛蓄電池でも定電流充電、例えば、 0.1 C A (C:定格容量、A:電流の単位)で過充電をし、速やかに揮発性有機酸含有量を 2 5 0 m g/L以下にすることによっても同様の効果が得られる。

[0056]

鉛蓄電池の電解液中の揮発性有機酸の含有量を測定するタイミングとしては、上記の事実より、製造後10日から半年程度までの間が最適であると考えられる。その場合、鉛蓄電池の使用時の充電は、過充電を避けるために通常、定電圧充電が採用されており、揮発性有機酸が分解されることが比較的少なく、初充電時が最も分解され易いといえる。したがって、初充電あるいは電槽化成後の揮発性有機酸の定量分析により得られた定量結果を本発明の揮発性有機酸の含有量とするのが一つの目安になるといえる。

[0057]

上記実施例では、タンク化成により作製された既化極板を用いた鉛蓄電池について説明したが、未化成極板を用いて極板群を形成し、電槽に挿入し、電解液を注入後、電槽化成を行う方式の鉛蓄電池についても、実施例1と同じ試験を行い、同じ結果が得られることを確認した。したがって、多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを用い、電槽化成を行った鉛蓄電池は、実施例2と同じ試験を行った場合、同様の傾向が得られることはいうまでもない。

[0058]

また、本実施例における鉛蓄電池に有害な影響を及ぼさない電解液中の揮発性有機酸量を鉛蓄電池の正極活物質1g当たりに対する量に換算すると0.0653~1.358mg/gとなる。このように正極活物質量(g)に対する揮発性有機酸量(mg)の比率が低く、揮発性有機酸の正極活物質に及ぼす悪影響はまず考えられず、むしろ正極活物質が部分的に溶解したことによって表面積が増加すると共に、活物質と格子との密着性が改善され、鉛蓄電池の性能向上に寄与した推察される。

[0059]

また、本実施例では、5時間率の定格容量が36Ahである46B24L型自動車用鉛蓄電池を用いたが、他のタイプの自動車用鉛蓄電池は勿論、多孔性ポリエチレン樹脂製セパレータを用いた産業用鉛蓄電池についても同様の結果が得られた。

[0060]

さらに、鉛蓄電池部材として、揮発性有機酸を含む要素がない場合でも、電槽化成前後 又は初充電前後に、液栓から38mg/L~250mg/Lの含有量となるように酢酸を 加えれば、上述した液式鉛蓄電池は勿論、電解液を正、負極板およびセパレータに含浸、 保持させた構造の制御弁式鉛蓄電池でも同様の効果が得られることは確認している。

[0061]

なお、本実施例では、具体的なポリエチレン樹脂製セパレータの組成は示していないが、これらは設計に関する事項であり、本実施例で使用したポリエチレン樹脂製セパレータは、添加剤、製造工程、原料等の調整、変更で達成することができる。

【図面の簡単な説明】

[0062]

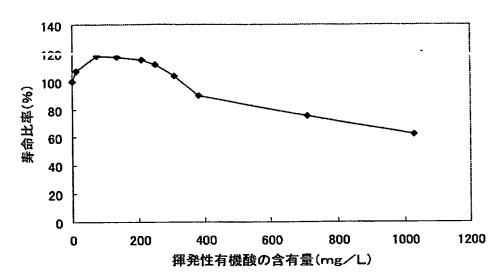
- 【図1】酢酸含有量と寿命比との関係を示す図。
- 【図2】酢酸含有量と容量比との関係を示す図。
- 【図3】放置期間と電解液中の揮発性有機酸の含有量との関係を示す図。
- 【図4】揮発性有機酸を定量分析する水蒸気蒸留法の装置を示す模式図。

【符号の説明】

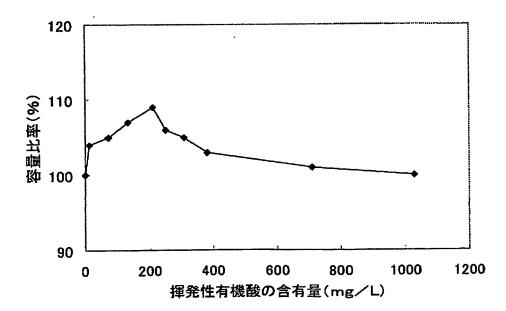
[0063]

- 1 蒸留フラスコ
- 2 銅製蒸気発生釜
- 3 冷却器
- 4 メスシリンダー

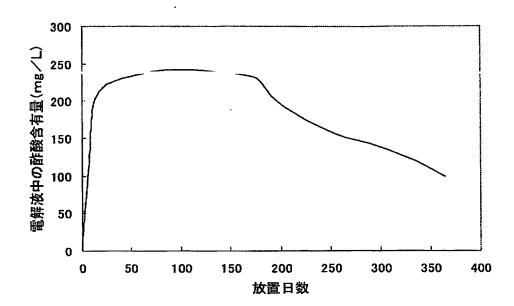
【書類名】図面 【図1】



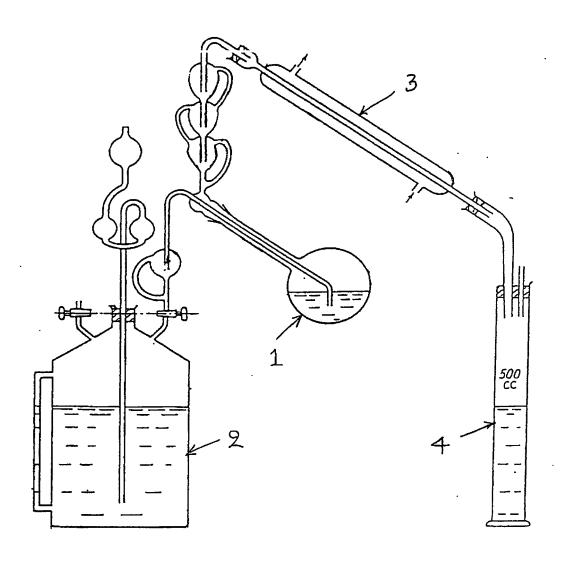
【図2】



【図3】







【書類名】要約書

【要約】

【課題】 鉛蓄電池の容量および寿命性能を改善する方法には、鉛蓄電池の設計変更を行う方法と鉛蓄電池に添加剤を加える方法とがある。前者は、多大なコストがかかりしかも設計の検証に多大な時間を要するという問題を有している。後者の方法は、効果が十分でない、コストがかかる等の問題を有しており、実用化されているのが非常に少ないのが現状であった。本発明の目的は、設計変更を必要とせず、安価な方法で容量および寿命性能を向上させた鉛蓄電池を提供することにある。

【解決手段】 鉛蓄電池の電解液中に、1L当たり250mg以下の揮発性有機酸を含有することを特徴とする鉛蓄電池である。

【選択図】 図1

特願2003-394220

ページ: 1/E

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2003-394220

受付番号 50301937556

事 紙々 性 計 師 で 17 円 晩

担当官 関 浩次 7475

作成日 平成15年11月26日

<認定情報・付加情報>

平成15年11月25日

特願2003-394220

出願人履歴情報

識別番号

[000004282]

1. 変更年月日

1990年 8月 9日

[変更理由]

新規登録

住 所

京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地

氏 名 日本電池株式会社

Document made available under the **Patent Cooperation Treaty (PCT)**

International application number: PCT/JP04/016282

International filing date: 27 October 2004 (27.10.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP Number:

2003-394220

Filing date: 25 November 2003 (25.11.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 10 February 2005 (10.02.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in

compliance with Rule 17.1(a) or (b)



This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

| ☐ BLACK BORDERS |
|---|
| MAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES |
| FADED TEXT OR DRAWING |
| BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING |
| ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES |
| ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS |
| GRAY SCALE DOCUMENTS |
| LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT |
| ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY |
| Потнер. |

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.